

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012854

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

---

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
C09K 13/00  
H01L 21/304  
H01L 21/306

---

(21)Application number : 2000-199462

(71)Applicant : TOSHIBA CORP  
JSR CORP

(22)Date of filing : 30.06.2000

(72)Inventor : YANO HIROYUKI  
MINAMI FUKUGAKU  
MOTONARI MASAYUKI  
HATTORI MASAYUKI  
KAWAHASHI NOBUO

---

(54) AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MACHINE POLISHING USEFUL FOR POLISHING COPPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion for chemical machine polishing useful for polishing copper, having a high polishing rate, capable of decreasing an erosion rate in overpolishing.

SOLUTION: This aqueous dispersion for a chemical machine polishing comprises a heterocycle-containing compound, a surfactant and an oxidizing agent and has the mass ratio of the heterocycle-containing compound to the surfactant of 1:10-1:0.03. The aqueous dispersion further can contain an abrasive grain. Quinaldic acid, benzotriazole, etc., preferably as the heterocycle-containing compound. A sulfonate such as potassium dodecylbenzenesulfonate, ammonium dodecylbenzenesulfonate, etc., are preferably as the surfactant and ammonium persulfate, hydrogen peroxide, etc., are preferable as the oxidizing agent. An inorganic particle such as colloidal silica, etc., an organic particle such as a polymer particle, etc., or an organic inorganic composite particle obtained by combining both the particles is used as the abrasive grain.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12854

(P2002-12854A)

(43)公開日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームコード*(参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 0 9 K 13/00		C 0 9 K 13/00	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
			6 2 2 X

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-199462(P2000-199462)

(22)出願日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体

(57)【要約】

【課題】 研磨速度が高く、オーバーポリッシュ時のエロージョン速度を小さくすることができる銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体を提供する。

【解決手段】 複素環を有する化合物、界面活性剤、および酸化剤を含有し、複素環を有する化合物と界面活性剤との質量比が1:10~1:0.03である化学機械研磨用水系分散体を得る。この水系分散体には、さらに砥粒を含有させることができる。複素環を有する化合物としては、キナルジン酸、ベンゾトリアゾール等が好ましい。また、界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等のスルホン酸塩などが、酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が好ましい。なお、砥粒としては、コロイダルシリカ等の無機粒子、重合体粒子等の有機粒子、これらが複合されてなる有機無機複合粒子を使用できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 複素環を有する化合物、(B) 界面活性剤、および (C) 酸化剤を含有する化学機械研磨用水系分散体であって、上記 (A) 複素環を有する化合物と上記 (B) 界面活性剤との質量比 (A) : (B) が 1 : 10 ~ 1 : 0.03 であることを特徴とする銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 2】 さらに (D) 砥粒を含有する請求項 1 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 3】 上記 (A) 複素環を有する化合物が、ベンゼン環またはナフタレン環と、窒素原子を少なくとも 1 個有する複素五員環または複素六員環と、により構成される縮合環を有する化合物である請求項 1 または 2 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 4】 上記縮合環を有する化合物が、キノリン、イソキノリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インドール、イソインドール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン、およびアクリジンの中から選ばれる構造を有する請求項 3 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 5】 上記縮合環を有する化合物が、キナルジン酸、ベンゾトリアゾール、およびベンゾイミダゾールのうちの少なくとも 1 種である請求項 3 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 6】 上記 (A) 複素環を有する化合物の含有量が 0.01 ~ 1 質量%である請求項 1 ないし 5 のうちのいずれか 1 項に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 7】 上記 (B) 界面活性剤がアニオン系界面活性剤である請求項 1 ないし 6 のうちのいずれか 1 項に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 8】 上記アニオン系界面活性剤がスルホン酸塩である請求項 7 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 9】 上記スルホン酸塩がドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよび／またはドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムである請求項 8 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 10】 上記 (B) 界面活性剤の含有量が 0.001 ~ 0.1 質量%である請求項 1 ないし 9 のうちのいずれか 1 項に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 11】 上記 (C) 酸化剤が過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過酸化水素のうちの少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 10 のうちのいずれか 1 項に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 12】 上記 (C) 酸化剤の含有量が 0.01 ~ 15 質量%である請求項 1 ないし 11 のうちのいずれか 1 項に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

2

【請求項 13】 上記 (D) 砥粒がシリカである請求項 2 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 14】 上記シリカがコロイダルシリカであり、該コロイダルシリカに含有される不純物金属イオンが 10 ppm 以下である請求項 13 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 15】 上記コロイダルシリカの平均粒子径が 100 nm 以下である請求項 15 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 16】 上記 (D) 砥粒として少なくとも有機無機複合粒子を含む請求項 2 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 17】 上記 (D) 砥粒の含有量が 0.001 ~ 15 質量%である請求項 2、13、14、15 または 16 に記載の銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造において銅の研磨に有用な化学機械研磨用水系分散体（以下、単に「水系分散体」ともいう。）に関する。さらに詳しくは、DRAM および高速ロジック LSI 等の 0.1 μm 程度の微細な配線から 100 μm 程度の広い配線までの混載を必要とする半導体装置の配線形成工程において好適に使用できる化学機械研磨用水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の高密度化に伴い、形成される配線の微細化が進んでいる。この配線のさらなる微細化を達成することができる技術として注目されている方法にダマシン法と称されるものがある。この方法は、絶縁材中に形成された溝等に配線材料を埋め込んだ後、化学機械研磨により余剰な配線材料を除去することによって所望の配線を形成するものである。この方法においては、研磨工程の歩留まり向上の観点から、研磨の高速化が望まれている。

【0003】また、溝等に配線材料を埋め込んだときの初期の余剰膜〔厚さ X (Å)〕を研磨速度 V (Å/分) で研磨する際、本来 X/V (分) の時間だけ研磨すると目的が達成できるはずであるが、実際の半導体装置製造工程では、溝以外の部分に残る配線材料を除去するため、X/V (分) を越えて過剰研磨（オーバーポリッシュ）を実施している。このとき、配線部分が過剰に研磨されることにより、凹状の形状となる場合がある。このような凹状の配線形状は、「エロージョン」と呼ばれ、半導体装置の歩留まりを低下させてしまう点から好ましくない。

【0004】上記のような事情から、化学機械研磨工程において配線材料を高速で研磨でき、しかもオーバーポ

## 3

リッシュを行った場合でもエロージョンの発生を起こさない化学機械研磨用水系分散体が求められている。しかし、かかる性能を具備する化学機械研磨用水系分散体は未だ提案されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決するものであり、化学機械研磨工程において、高い研磨速度を実現し、かつ、オーバーポリッシュ実施時のエロージョンおよびエロージョン速度を低く抑制することができる銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的は、(A) 複素環を有する化合物、(B) 界面活性剤、および (C) 酸化剤を含有する化学機械研磨用水系分散体であって、上記 (A) 複素環を有する化合物と上記 (B) 界面活性剤との質量比 (A) : (B) が 1 : 10 ~ 1 : 0.03 である銅の研磨に用いる化学機械研磨用水系分散体によって達成される。以下に本発明について、詳細に説明する。

【0007】上記 (A) 複素環を有する化合物としては、ベンゼン環またはナフタレン環と、窒素原子を少なくとも 1 個有する複素五員環または複素六員環と、により構成される縮合環を有する化合物を挙げることができる。特に、キノリン、イソキノリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インドール、イソインドール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン、およびアクリジンの中から選ばれる構造を有する化合物が好ましい。中でも、キノリン、ベンゾトリアゾール、またはベンゾイミダゾールの構造を有する化合物がさらに好ましい。このような化合物の具体例としては、キナルジン酸、ベンゾトリアゾール、およびベンゾイミダゾールが好ましく使用できる。就中、キナルジン酸が好ましい。

【0008】(A) 複素環を有する化合物の含有量は、水系分散体の総量に対して 0.01 ~ 1 質量% が好ましく、さらに 0.01 ~ 0.8 質量% が好ましく、特に 0.05 ~ 0.6 質量% が好ましい。(A) 複素環を有する化合物の含有量が 0.01 質量% 未満であるとエロージョンを十分に抑制することが困難な場合がある。一方、(A) 複素環を有する化合物の含有量は 1 質量% であれば十分であり、さらに 0.5 質量% であっても所期の効果は十分に得られる。

【0009】上記 (B) 界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等、いずれも使用することができる。このうちでもアニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィン

## 4

スルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などを挙げることができる。上記のうちでもスルホン酸塩類が好ましく、特に、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよび/またはドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等のスルホン酸塩が好ましい。

【0010】(B) 界面活性剤の含有量は、水系分散体の総量に対して 0.001 ~ 0.1 質量% が好ましく、さらに 0.005 ~ 0.075 質量% が好ましい。界面活性剤の含有量が 0.001 質量% 未満であるとエロージョンを十分に抑制することが困難である場合があり、また、界面活性剤の含有量は 0.1 質量% であれば十分である。また、(A) 複素環を有する化合物と (B) 界面活性剤の含有割合は、質量比で (A) : (B) が 1 : 10 ~ 1 : 0.03 の範囲であり、好ましくは、1 : 3 ~ 1 : 0.05 の範囲である。界面活性剤の質量比が 10 を越えると、研磨速度を著しく低下させる場合があり、0.03 未満であると、エロージョンおよびエロージョン速度を十分に抑制することが困難である。このように所定量の (A) 複素環を有する化合物および (B) 界面活性剤を含有し、かつ、(A) と (B) との質量比が特定の範囲内にある水系分散体によれば、エロージョンの深さ、およびエロージョン速度が十分に抑えられる。

【0011】上記 (C) 酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸および硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、ならびにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらの酸化剤のうちでは、分解生成物が無害である過酸化水素および有機過酸化物の他、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、研磨速度をより大きく向上させることができる。

【0012】(C) 酸化剤の含有量は、水系分散体の総量に対して 0.01 ~ 15 質量% が好ましく、さらに 0.1 ~ 10 質量% が好ましく、特に 0.3 ~ 8 質量% が好ましい。(C) 酸化剤の含有量が 0.01 質量% 未満である場合には、化学的エッチングの効果が十分得られず、研磨速度に問題を生ずる場合があり、一方、

(C) 酸化剤は、15 質量% 含有させれば十分に研磨速度を向上させることができ、15 質量% を越えて多量に含有させる必要はない。

【0013】本発明の水系分散体には、さらに (D) 砥粒を含有させることができる。この (D) 砥粒としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア

5

等の無機粒子；ポリ塩化ビニル、ポリスチレンおよびスチレン系共重合体、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィンおよびオレフィン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等の（メタ）アクリル樹脂およびアクリル系共重合体などからなる有機粒子；上記の有機粒子および無機粒子からなる有機無機複合粒子；のうちの少なくとも1種を使用することができる。

【0014】本発明に用いる（D）砥粒としては、シリカ、または有機無機複合粒子が好ましい。このシリカとしては、具体的には、気相中で塩化ケイ素、塩化アルミニウム、塩化チタン等を、酸素および水素と反応させるヒュームド法により合成されたヒュームド法シリカ；金属アルコキシドから加水分解縮合して合成するゾルゲル法により合成されたシリカ；精製により不純物を除去した無機コロイド法等により合成されたコロイダルシリカ等が挙げられる。上記のうちでも、精製により不純物を除去した無機コロイド法等により合成されたコロイダルシリカが好ましい。

【0015】本発明に用いる（D）砥粒としてのシリカとしては、平均粒子径100nm以下のコロイダルシリカを用いることがエロージョン抑制、および研磨面へのスクラッチ抑制という観点から好ましい。また、コロイダルシリカは鉄、ニッケル、亜鉛などの金属イオンが化学機械研磨処理後の半導体装置に残留すると歩留まり低下を引き起こす可能性が高いため、使用するコロイダルシリカはこれら不純物金属含有量を10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに3ppm以下、特に1ppm以下に抑えたものであることが望ましい。

【0016】上記（D）砥粒として使用する有機無機複合粒子としては、有機粒子と無機粒子が、研磨時、容易に分離しない程度に一体に形成されておればよく、その種類、構成等は特に限定されない。この複合粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面に、ポリシロキサン等が結合されてなるものを使用することができる。なお、生成する重縮合体は、重合体粒子が有する官能基に直接結合されていてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合されていてもよい。またアルコキシシラン等に代えてシリカ粒子、アルミナ粒子等を用いることもできる。これらはポリシロキサン等と絡み合って保持されていてもよいし、それらが有するヒドロキシル基等の官能基により重合体粒子に化学的に結合されていてもよい。

【0017】また、上記の複合粒子としては、符号の異なるゼータ電位を有する有機粒子と無機粒子とを含む水分散体において、これら粒子が静電力により結合されて

6

なるものを使用することもできる。有機粒子のゼータ電位は、全pH域、或いは低pH域を除く広範な領域に渡って負であることが多いが、カルボキシル基、スルホン酸基等を有する有機粒子とすることによって、より確実に負のゼータ電位を有する有機粒子とすることができる。また、アミノ基等を有する有機粒子とすることにより、特定のpH域において正のゼータ電位を有する有機粒子とすることもできる。一方、無機粒子のゼータ電位はpH依存性が高く、この電位が0となる等電点を有し、その前後でゼータ電位の符号が逆転する。

【0018】従って、特定の有機粒子と無機粒子とを組み合わせ、それらのゼータ電位が逆符号となるpH域で混合することによって、静電力により有機粒子と無機粒子とを一体に複合化することができる。また、混合時、ゼータ電位が同符号であっても、その後、pHを変化させ、ゼータ電位を逆符号とすることによって、有機粒子と無機粒子とを一体とすることもできる。

【0019】さらに、この有機無機複合粒子としては、このように静電力により一体に複合化された粒子の存在下、前記のようにアルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、この粒子の少なくとも表面に、さらにポリシロキサン等が結合されて複合化されてなるものを使用することもできる。このような有機無機複合粒子の平均粒子径としては50～500nmが好ましい。複合粒子の平均粒子径が50nm以下であると十分な研磨速度が発現しないことがある。また、500nmを越える場合は、粒子の凝集・沈降が生じやすくなる。なお、（D）砥粒の平均粒子径はレーザー散乱回折型測定機により測定することができ、または透過型電子顕微鏡によって個々の粒子を観察し、累積粒子径と個数とから算出することができる。

【0020】また、本発明の化学機械研磨用水系分散体には、上記の他、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。それによって分散状態の安定性をさらに向上させたり、研磨速度を高めたり、2種以上の被加工膜等、硬度の異なる被研磨膜の研磨に用いた場合の研磨速度の差異を調整したりすることができる。具体的には、有機酸もしくは無機酸を配合することによって、より安定性の高い水系分散体とすることができる。有機酸としてはギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸および安息香酸等を使用することができる。無機酸としては硝酸、硫酸およびリン酸等を用いることができる。この安定性を高めるために使用する酸としては、特に、有機酸が好ましい。なお、これらの酸は研磨速度を高める作用をも併せ有する。

【0021】さらに、この水系分散体は上述の酸、あるいはアルカリを添加することにより研磨速度向上とエロージョン低減に対して好ましいpHに調整することができる。好ましいpH範囲は5～12であり、さらに好ましいpH範囲は7～11である。

7

【0022】pH調整を行うために添加するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、および水酸化セシウム等、アルカリ金属の水酸化物、またはアンモニアを使用することができる。水系分散体のpHを調整することにより、研磨速度を高めることもでき、被加工面の電気化学的性質、重合体粒子の分散性、安定性、ならびに研磨速度を勘案しつつ、砥粒が安定して存在し得る範囲内で適宜pHを設定することが好ましい。本発明では、このように水系分散体の組成成分およびpH調整によってエッチング速度を調整することにより、所要の研磨性能を有する化学機械研磨用水系分散体とすることができる。

【0023】本発明の化学機械研磨用水系分散体を用いて、銅の化学機械研磨を実施する際には、市販の化学機械研磨装置（株式会社荏原製作所製、型式「EPO-112」、「EPO-222」、ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」、アブライドマテリアル社製、商品名「Mirra」等）を用いて所定の研磨条件で研磨することができる。研磨後、被研磨面に残留する砥粒は除去することが好ましい。この砥粒の除去は通常の洗浄方法によって行うことができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

〔1〕エロージョン速度の評価に用いた基板の作製

①銅配線が形成された被研磨用基板（a）  
シリコンからなる基板表面に、深さ1 $\mu$ mの溝により形成されたパターンを備える絶縁層を積層した。次いで、絶縁層の表面に300Åの厚さのTiN膜を形成し、その後、CuをTiN膜で覆われた溝内にスパッタリングにより2 $\mu$ mの厚さに堆積した。

【0025】②銅配線が形成された被研磨用基板（b）  
シリコンからなる基板表面に、深さ1 $\mu$ mの溝により形成されたパターンを備える絶縁層を積層した。次いで、絶縁層の表面に300Åの厚さのTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>膜を形成し、その後、CuをTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>膜で覆われた溝内にスパッタリングおよびめっきにより1.3 $\mu$ mの厚さに堆積した。

【0026】〔2〕無機砥粒または複合粒子からなる砥粒を含む水分分散体の調製

（1）無機砥粒を含む水分分散体の調製

（a）ヒュームド法シリカ粒子を含む水分分散体の調製  
ヒュームド法シリカ粒子（日本アエロジル株式会社製、商品名「アエロジル#90」）2kgを、イオン交換水6.7kgに超音波分散機によって分散させ、孔径5 $\mu$ mのフィルタによって濾過し、ヒュームド法シリカを含む水分分散体を調製した。

【0027】（b）コロイダルシリカを含む水分分散体の調製

容量2リットルのフラスコに、25質量%濃度のアンモ

8

ニア水70g、イオン交換水40g、エタノール175gおよびテトラエトキシシラン21gを投入し、180rpmで攪拌しながら60℃に昇温し、この温度のまま2時間攪拌を継続した後、冷却し、平均粒子径が97nmのコロイダルシリカ/アルコール分散体を得た。次いで、エバポレータにより、この分散体に80℃の温度でイオン交換水を添加しながらアルコール分を除去する操作を数回繰り返し、分散体中のアルコール分を除き、固形分濃度が8質量%の水分分散体を調製した。

【0028】また、エタノールとテトラエトキシシラン量を変量する以外は略同様に、平均粒子径が26nmまたは13nmのコロイダルシリカを8質量%含むコロイダルシリカの水分分散体を調製した。

【0029】（2）複合粒子からなる砥粒を含む水分分散体の調製

①重合体粒子を含む水分分散体

メチルメタクリレート90部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-90G」、#400）5部、4-ビニルピリジン5部、アゾ系重合開始剤（和光純薬株式会社製、商品名「V50」）2部、およびイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、6時間重合させた。これによりアミノ基の陽イオンおよびポリエチレングリコール鎖を有する官能基を備え、平均粒子径150nmのポリメチルメタクリレート系粒子を含む水分分散体を得た。なお、重合収率は95%であった。

【0030】②複合粒子を含む水分分散体

①において得られたポリメチルメタクリレート系粒子を10質量%含む水分分散体100部を、容量2リットルのフラスコに投入し、メチルトリメトキシシラン1部を添加し、40℃で2時間攪拌した。その後、硝酸によりpHを2に調整して水分分散体（a）を得た。また、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックスO」）を10質量%含む水分分散体のpHを水酸化カリウムにより8に調整し、水分分散体（b）を得た。水分分散体（a）に含まれるポリメチルメタクリレート系粒子のゼータ電位は+17mV、水分分散体（b）に含まれるシリカ粒子のゼータ電位は-40mVであった。

【0031】その後、水分分散体（a）100部に水分分散体（b）50部を2時間かけて徐々に添加、混合し、2時間攪拌して、ポリメチルメタクリレート系粒子にシリカ粒子が付着した粒子を含む水分分散体を得た。次いで、この水分分散体に、ビニルトリエトキシシラン2部を添加し、1時間攪拌した後、テトラエトキシシラン1部を添加し、60℃に昇温し、3時間攪拌を継続した後、冷却することにより、複合粒子を含む水分分散体を得た。この複合粒子の平均粒子径は180nmであり、ポリメチルメタクリレート系粒子の表面の80%にシリカ粒子が付着していた。

9

【0032】 [3] 化学機械研磨用水系分散体の調製  
[2]、(1) および (2) において調製された水分散体の所定量を容量 1 リットルのポリエチレン製の瓶に投入し、これに、表 1 および表 2 に記載の複素環を有する化合物の各々が表 1 および表 2 に記載の含有量となるように添加し、十分に攪拌した。その後、攪拌をしながら表 1 および表 2 に記載の界面活性剤及び酸化剤の水溶液を、界面活性剤、酸化剤の各々が表 1 および表 2 に記載の含有量となるように添加した。次いで、砥粒を各々が\*

10

\*表 1 および表 2 に記載の含有量となるようにさらに添加し、十分に攪拌した後、水酸化カリウム水溶液またはアンモニアにより pH を表 1 および表 2 のように調整した後、イオン交換水を加え、孔径 5  $\mu\text{m}$  のフィルタで濾過し、実施例 1～5 および比較例 1 の化学機械研磨用水系分散体を得た。

【0033】

【表 1】

表 1

		実 施 例		
		1	2	3
複素環含有化合物 (A)	種類	キナリン 酸		
	配合量 (wt%)	0.5	0.5	0.5
界面活性剤 (B)	種類	ドデシルベンゼンスルホン 酸カリウム	ドデシルベンゼンスルホン 酸アンモニウム	
	配合量 (wt%)	0.05	0.03	0.05
(A) を 1 とした場合の (B) の 比		0.1	0.06	0.1
酸化剤	種類	過硫酸アンモニウム	過酸化水素	過硫酸アンモニウム
	配合量 (wt%)	1.0	5.0	1.0
砥粒	種類	ヒュームドシリカ		コロイダルシリカ (97nm)
	配合量 (wt%)	1.2	5.0	1.2
pH 調整剤		水酸化カリウム	アンモニア	水酸化カリウム
pH		9.5	9.0	7.5
研磨速度 (Å/分)		5050	4890	6320
エロージョン (Å)	基板 (a)	317	441	212
	基板 (b)	424	365	287
エロージョン速度 (Å/分)	基板 (a)	161	216	134
	基板 (b)	329	275	279

【0034】

【表 2】



表 2

		実 施 例		比較例 1
		4	5	
複素環含有化合物 (A)	種類	キナリン酸		8-キノリノール
	配合量 (wt%)	0.5	0.4	0.4
界面活性剤 (B)	種類	ドデシルベンゼンスルホン 酸カリウム	ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム	ラウリル硫酸カリウム
	配合量 (wt%)	0.03	0.025	0.004
(A)を1とした場合の(B)の 比		0.06	0.063	0.01
酸化剤	種類	過硫酸アンモニウム		過酸化水素
	配合量 (wt%)	1.0	1.0	5.0
砥粒	種類	コロイダルシリカ (26nm)	有機無機複合粒子	ヒュームドシリカ
	配合量 (wt%)	1.2	3.0	1.2
pH調整剤		水酸化カリウム		水酸化カリウム
pH		9.2	8.9	9.0
研磨速度 (Å/分)		4950	4120	4230
エロージョン (Å)	基板 (a)	208	324	1870
	基板 (b)	257	226	2015
エロージョン速度 (Å/分)	基板 (a)	103	133	791
	基板 (b)	196	143	1311

## 【0035】 [4] 銅膜付きウェハの研磨

実施例1～5および比較例1の水系分散体を用いて銅膜付きウェハを以下の条件で研磨した。

研磨装置 : ラップマスターSFT社製、型式「LG P510」

研磨パッド : Rodel (米国) 社製、商品名「IC1000-050-(603)-(P)-S400J」

キャリア荷重 : 300g/cm<sup>2</sup>

キャリア回転数 : 80rpm

定盤回転数 : 100rpm

研磨剤供給量 : 200ミリリットル/分

研磨時間 : 3分。

【0036】研磨速度は以下の式より算出した。結果を表1および表2に併記する。

研磨速度 (Å/分) = (研磨前の各膜の厚さ - 研磨後の各膜の厚さ) / 研磨時間

なお、各膜の厚さは、抵抗率測定器 (NPS社製、型式「Z-5」) を使用して、直流4針法によりシート抵抗を測定し、この抵抗率と銅の抵抗率から次式に従い算出した。

各膜の厚さ (Å) = シート抵抗値 (Ω/cm<sup>2</sup>) × 銅の抵抗率 (Ω/cm) × 10<sup>-8</sup>

## 【0037】 [5] エロージョンおよびエロージョン速度の評価

エロージョンの評価を、表面粗さ計 (KLA-Tencor社製、型式「P-10」) を使用し、基板 (a) および基板 (b) の100μm配線を用いて行った。ま

た、このエロージョンの評価における研磨時間は、初期の余剰銅膜 [厚さX (Å)] を [4] で得られた研磨速度V (Å/分) で除した値 (X/V) (分) に1.5を乗じた時間 (分) とした。そして、以下の式によりエロージョン速度を算出した。これらエロージョンおよびエロージョン速度の評価結果を表1および表2に併記する。

30 エロージョン速度 (Å/分) = 100μm配線を用いて (X/V) × 1.5 分間研磨した時のエロージョン (Å) / (X/V) × 0.5 (分)

尚、ここで「エロージョン」とは、絶縁膜またはバリアメタルにより形成される平面と、配線部分の最低部位との距離 (高低差) である。

【0038】表1および表2の結果によれば、実施例1～5の化学機械研磨用水系分散体では、研磨速度は4120Å/分以上と十分に高く、100μm配線のエロージョンは441Å以下と小さく、このエロージョンから算出されたエロージョン速度も329Å/分と小さく、良好なオーバーポリッシュマージンを有していることが分かる。一方、複素環を有する化合物に対する界面活性剤の質量比が0.01と小さい比較例1では、研磨速度は十分であるものの、エロージョンおよびエロージョン速度が大きく、劣っていることが分かる。

## 【0039】

【発明の効果】本発明によれば、銅の研磨速度が高く、かつ、オーバーポリッシュマージンの少ない化学機械研磨用水系分散体を得ることができ、半導体装置の製造において多層配線化における銅の研磨に有用である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	F Q
(72) 発明者 南幅 学		(72) 発明者 服部 雅幸	
神奈川県横浜市磯子区新杉田 8 番地 株式		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ	
会社東芝横浜事業所内		エスアール株式会社内	
(72) 発明者 元成 正之		(72) 発明者 川橋 信夫	
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ	
エスアール株式会社内		エスアール株式会社内	
		F ターム (参考) 3C058 AA07 CB02 CB03 CB10 DA02	
		DA12 DA17	
		5F043 AA26 BB18 BB28 DD16 DD30	
		FF07 GG02 GG10	